

28 10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 0 月    3 日  
Date of Application:

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 4 6 1 1 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 4 6 1 1 7 ]

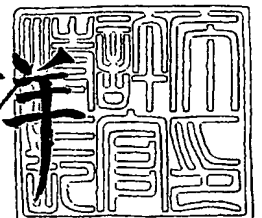
出    願    人            独 立 行 政 法 人 物 質 ・ 材 料 研 究 機 構  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-MS-130  
【提出日】 平成15年10月 3日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B82B 1/00  
B82B 3/00

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
究機構内  
【氏名】 宮澤 薫一

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
究機構内  
【氏名】 森 利之

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
究機構内  
【氏名】 西村 睦

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
究機構内  
【氏名】 須賀 唯知

【特許出願人】  
【識別番号】 301023238  
【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構  
【代表者】 岸 輝雄

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

フラーレンのウィスカーまたはファイバーを 500～1000℃の温度範囲で熱処理することを特徴とするフラーレンシェルのチューブの製造方法。

**【請求項 2】**

フラーレンが C<sub>60</sub> フラーレン、C<sub>70</sub> 以上の高次フラーレン、金属内包フラーレン、またはフラーレン誘導体であることを特徴とする請求項 1 のフラーレンシェルのチューブの製造方法。

**【請求項 3】**

直径が 10 nm～100 μm の範囲で長さが 100 nm 以上であることを特徴とするフラーレンシェルのチューブ。

**【請求項 4】**

チューブ壁が結晶質炭素または非結晶質炭素であることを特徴とする請求項 3 のフラーレンシェルのチューブ。

**【請求項 5】**

チューブの端部が閉鎖または開口していることを特徴とする請求項 3 または 4 のフラーレンシェルのチューブ。

**【請求項 6】**

内部が中空であるか、または内部が充填されていることを特徴とする請求項 3 ないし 5 のいずれかのフラーレンシェルのチューブ。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】 フラーレンシエルチューブとその製造方法

【技術分野】

【0001】

この出願の発明は、エネルギー、化学工業、電子・半導体等の各種産業における電界放射デバイス、ガスフィルター、水素吸蔵体、触媒担体など幅広い用途に使用可能なフラーレンシエルチューブとその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

フラーレンの存在は1985年に外国の研究者によって実験的に証明されたが、その構造モデルは、すでに、1970年に日本において知られていた。このように、これまでフラーレンの研究では日本は常に世界をリードしてきた。代表的なフラーレンとしてはC<sub>60</sub>が知られているが、C<sub>60</sub>以外にもC<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>240</sub>、C<sub>540</sub>、C<sub>720</sub>等の種々のフラーレンが知られている。このフラーレンの分野における技術の進歩は極めて速く、新しいフラーレン系の化合物が次々と紹介されている。最近では、代表的なフラーレンであるC<sub>60</sub>結晶を真空熱処理することによってフラーレンの非晶質炭素からなる殻（シェル）構造を生成する方法（非特許文献1）や、液-液界面析出法によってフラーレンウィスカー（炭素細線）を作製する方法等もこの出願の発明者らによって提案されている（たとえば、特許文献1および非特許文献2、3）。

【0003】

一方、炭素の壁構造を持つチューブとしては、カーボンナノチューブが知られている。このカーボンナノチューブはグラファイトシートを円筒状に丸めた構造のものである。このようなカーボンナノチューブの構造とは相違して、フラーレン針状結晶等の対称性が空間群によって規定される3次元的な周期構造を有するフラーレンウィスカー（FW）やフラーレンナノウィスカー（FNW）から生成されるフラーレンシエルチューブの構造が想定される。しかしながら、これまで、フラーレンの結晶を熱処理することによってフラーレンシエルが生成されることは知られているが、チューブ状のフラーレンシエル（以後、フラーレンシエルチューブと称す）やこのものを得るための方法はこれまで全く知られていない。

【特許文献1】 特開2003-1600号

【非特許文献1】 H. Sakuma, M. Tachibana, H. Sugiura, K. Kojima, S. Ito, T. Sekiguchi, Y. Achiba, J. Mater. Res., 12(1997)1545.

【非特許文献2】 K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, A. Obayashi and M. Kuwabara, "C<sub>60</sub> nanowhiskers formed by the liquid-liquid interfacial precipitation method", J. Mater. Res., 17[1](2002)83.【非特許文献3】 Kun'ichi Miyazawa "C<sub>70</sub> Nanowhiskers Fabricated by Forming Liquid/Liquid Interfaces in the Systems of Toluene Solution of C<sub>70</sub> and Isopropyl Alcohol", J. Am. Ceram. Soc., 85[5](2002)1297.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

フラーレンシエルチューブは構造的に見ても水素吸蔵体、触媒担体、新規半導体、電界放射材料、燃料電池電極材料などの用途に使用できるものとして期待されるが、前記のとおり、フラーレンシエルチューブを製造するための方法やこのフラーレンシエルチューブ構造についての様々な可能性については知られていないのが実情である。

【0005】

そこで、この出願の発明は新しい機能性材料として期待されるフラーレンシエルチューブとその製造方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、フラーレンのウィスカーまたはファイバーを500～1000℃の温度範囲で熱処理するフラーレンシエルチューブの製造方法を提供する。

【0007】

第2には、フラーレンがC<sub>60</sub>フラーレン、C<sub>70</sub>以上の高次フラーレン、金属内包フラーレン、またはフラーレン誘導体である上記のフラーレンシエルチューブの製造方法を提供する。

【0008】

また、この出願の発明は、第3には、直径が10nm～100μmで長さが100nm以上であるフラーレンシエルチューブを提供する。

【0009】

第4には、チューブ壁が結晶質炭素または非結晶質炭素である上記のフラーレンシエルチューブを提供する。

【0010】

第5には、チューブの端部が閉鎖または開口している上記のフラーレンシエルチューブを提供する。

【0011】

第6には、内部が中空であるか、または内部が充填されている上記のフラーレンシエルチューブを提供する。

【発明の効果】

【0012】

この出願の第1の発明のフラーレンシエルチューブの製造方法によれば、エネルギー、触媒、半導体産業における電界放射デバイス、ガスフィルター、水素吸蔵体、触媒担体など広範囲な用途での機能性材料として有用なフラーレンシエルチューブを得ることができる。

【0013】

第2の発明のフラーレンシエルチューブの製造方法によれば、上記と同様な効果が得られ、さらに好適に使用できるフラーレンが選定できる。

【0014】

第3の発明によれば、特有の大きさのフラーレンシエルチューブが提供される。

【0015】

第4の発明によれば、上記と同様な効果が得られ、さらにフラーレンシエルチューブを構成する炭素の壁の形態が特定化されることになる。

【0016】

第5の発明によれば、上記と同様な効果が得られ、さらにフラーレンシエルチューブ壁の端部の構造が特定化されることになる。

【0017】

第6の発明によれば、フラーレンシエルチューブ内部の態様が特定化されることになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0019】

この出願の発明では、各種のフラーレンのウィスカーやファイバーを500～1000℃の温度範囲で熱処理することによりフラーレンシエルチューブを製造するが、この場合のフラーレンとは、代表的なC<sub>60</sub>のウィスカーやファイバーだけでなく、C<sub>70</sub>以上の高次フラーレン、金属内包フラーレンさらにはこれまでに知られているもの等の各種のフラーレン誘導体のウィスカーやファイバーを含むものである。

【0020】

熱処理の対象とするこれら各種フラーレンのウィスカーやファイバーについては、前記の特許文献1等としてこの出願の発明者らが提案しているような、フラーレンをトルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、ペンタン、 $\text{CS}_2$ 等の第1溶媒に溶解し、この溶液に第1溶媒より溶解度が低く、しかも互いに直ちに混合しないペンタノール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール系の第2溶媒を加え、これを常温近辺の温度(3℃~30℃)に保ちながら第1溶媒と第2溶媒の液-液界面にてフラーレンの針状結晶であるウィスカーやファイバー等を析出させる、いわゆる液-液界面析出法により調製することができる。

#### 【0021】

500℃~1000℃の温度での加熱は、真空中またはガス雰囲気下において行うが、この場合の真空度は1Pa以下の圧力とし、また、ガス雰囲気下としては $10^{-1}$ Pa以下の酸素分圧とすること等が考慮される。アルゴン等の不活性ガスが存在してもよい。

#### 【0022】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

#### 【実施例1】

#### 【0023】

液-液界面析出法に従って、まず、より純度99.5%のフラーレン( $\text{C}_{60}$ )を飽和させたトルエン30mlにイソプロピルアルコール30mlを静かに添加する。この溶液を室温(15℃~21℃)で約50時間保持してフラーレンナノウィスカーを作製する。次いで、作製されたフラーレンナノウィスカーを真空中で600℃に保持して30分間程度熱処理すると非晶質炭素の壁を持つフラーレンシェルチューブが作製される。

#### 【0024】

図1は作製されたフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡(TEM)の写真である。写真に示されているようにフラーレンナノウィスカーから作製したフラーレンシェルチューブはナノメートルオーダーの直径を持ち、かつ、矢印で示されているように、元々のフラーレンナノウィスカーの晶癖面を反映して多角形の壁構造を持つものが存在することが確認される。なお、ここでいう晶癖とは結晶の大きさや形状の特徴のことである。

#### 【0025】

図2はフラーレンナノウィスカーを700℃で、30分間、真空中で加熱することによって作製したフラーレンシェルチューブ壁の透過電子顕微鏡(TEM)の写真である。透過電子顕微鏡写真からフラーレンシェルチューブ壁の厚みは約30nmの非晶質炭素であることが確認される。

#### 【0026】

また、図3はフラーレンシェルチューブ壁の透過電子顕微鏡(TEM)の写真である。フラーレンシェルチューブは図3に示されているように端は閉じている場合があることも観察される。また、フラーレンシェルチューブの内部が図4に示されているように充填組織を持つものも観察される。シェルチューブ構造ができる途中として非晶質炭素が充填された状態であると推察される。

#### 【0027】

もちろん、この出願の発明は以上の実施形態および実施例に限定されるものではなく、詳細については様々な態様が可能である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0028】

この出願の発明で得られるフラーレンシェルチューブは、新しい機能性材料として、エネルギー、化学工業、電子・半導体等の各種産業における電界放射デバイス、ガスフィルター、水素吸蔵体、触媒担体など幅広い用途に有用となる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0029】

【図1】 フラーレンナノウィスカーを600℃で、30分間、真空中で加熱すること

によって作製したフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

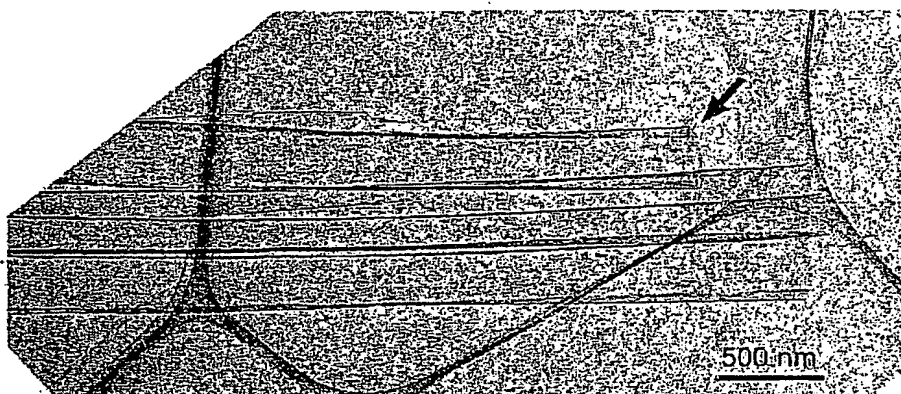
【図 2】 フラーレンナノウイスキーを 7 0 0 ℃で、3 0 分間、真空中で加熱することによって作製したフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【図 3】 フラーレンナノウイスキーを 6 0 0 ℃で、3 0 分間、真空中で加熱することによって作製したフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

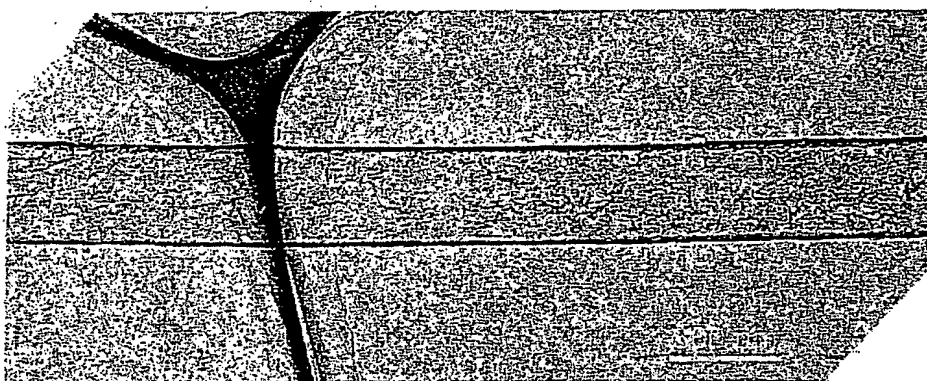
【図 4】 フラーレンナノウイスキーを 6 0 0 ℃で、3 0 分間、真空中で加熱することによって作製した内部に充填組織を持つフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【書類名】 図面

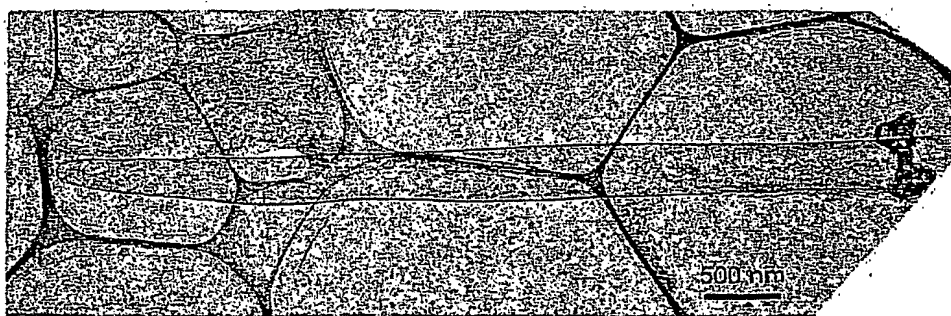
【図 1】



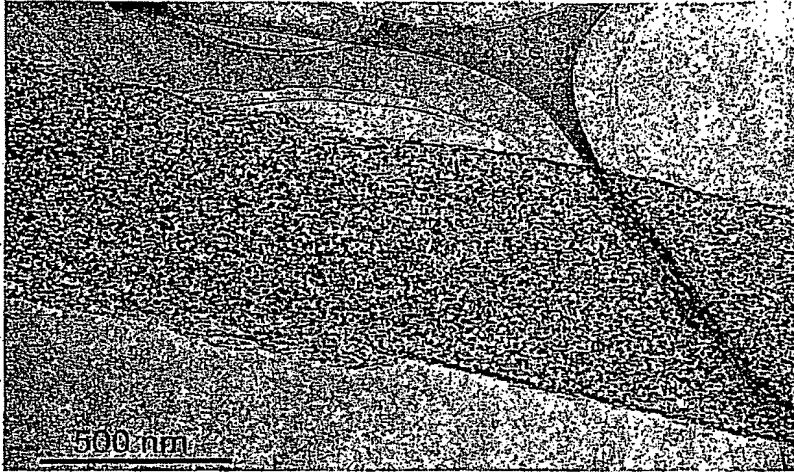
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 エネルギー、触媒、半導体産業における電界放射デバイス、ガスフィルター水素吸蔵体、触媒担体など幅広い用途に使用可能なフラーレンシェルのチューブを提供する。

【構成】 液-液界面析出法によって得られたフラーレンのウィスカーまたはファイバーを真空中またはガス雰囲気中で 5 0 0 ~ 1 0 0 0 ℃ の温度範囲で熱処理する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 4 6 1 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 3 2 3 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構